

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 757 387**

(21) N° d'enregistrement national : **96 15894**

(51) Int Cl<sup>8</sup> : A 61 K 7/13

(12)

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

(22) Date de dépôt : 23.12.96.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : L'OREAL SOCIETE ANONYME —  
FR.

(72) Inventeur(s) : RONDEAU CHRISTINE, COTTERET  
JEAN et DE LA METTRIE ROLAND.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 26.06.98 Bulletin 98/26.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : L'OREAL.

(54) COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE  
METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION.

(57) L'invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, comprenant au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines et les bis-phénylalkylènediamines, en association avec au moins un coupleur cholsi parmi des méta-phénylènediamines, au moins un colorant direct cationique sélectionné et au moins un agent oxydant, ainsi que le procédé de teinture mettant en oeuvre cette composition.

FR 2 757 387 - A1



## COMPOSITION DE TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES ET PROCEDE DE TEINTURE METTANT EN OEUVRE CETTE COMPOSITION

La présente invention a pour objet une composition prête à l'emploi pour la  
5 teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques  
humaines telles que les cheveux, comprenant, dans un milieu approprié pour la  
teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines  
et les bis-phénylalkylènediamines, en association avec au moins un coupleur  
choisi parmi des méta-phénylènediamines, au moins un colorant direct cationique  
10 sélectionné et au moins un agent oxydant, ainsi que le procédé de teinture  
mettant en oeuvre cette composition. Elle concerne également un kit de coloration  
pour la préparation d'une telle composition prête à l'emploi.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux  
15 humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de  
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des  
ortho ou paraaminophénols, appelés généralement bases d'oxydation. Les  
précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés  
incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent  
20 donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés  
colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases  
d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces  
25 derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les  
métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des  
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30

Il est également connu que pour faire encore varier les nuances obtenues et leur  
donner des reflets, on peut utiliser, en association avec les précurseurs de

colorants d'oxydation et les coupleurs, des colorants directs, c'est à dire des substances colorées qui apportent une coloration en l'absence d'agent oxydant.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit  
5 par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

10 Les colorants directs appartiennent pour leur très grande majorité à la famille des composés nitrés de la série benzénique et ont l'inconvénient, lorsqu'ils sont incorporés dans des compositions tinctoriales, de conduire à des colorations présentant une ténacité insuffisante, en particulier vis-à-vis des shampoings.

15 La présente invention vise à proposer de nouvelles compositions pour la coloration d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux qui permettent d'aboutir à des colorations riches en reflets tout en présentant de bonnes propriétés de ténacité, en particulier

20

Ainsi, la demanderesse vient en effet de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures à la fois lumineuses et tenaces en associant :

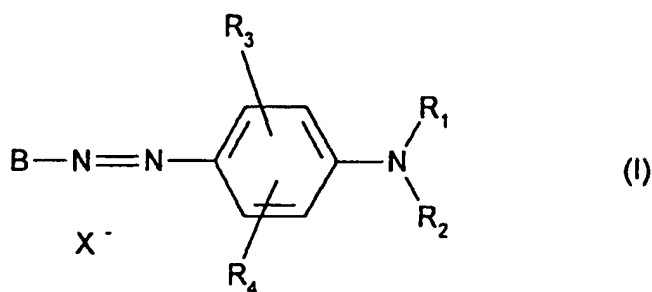
- au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les  
25 bis-phénylalkylènediamines, et leur sels d'addition avec un acide,
- au moins un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide,
- au moins un colorant direct cationique de formule (I) ci-après, et
- au moins un agent oxydant.

30

L'invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques

humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leur sels d'addition avec un acide,
- au moins un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide,
- au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formule (I) suivante :



dans laquelle :

$R_1$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

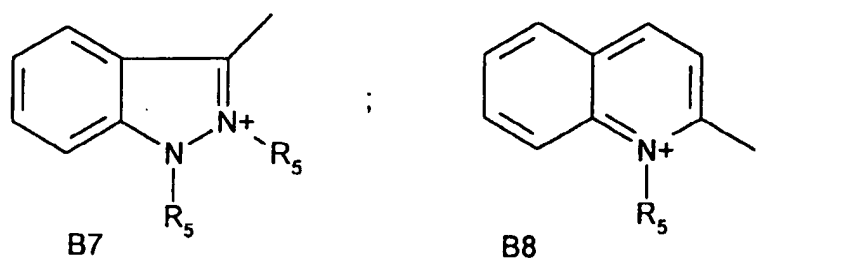
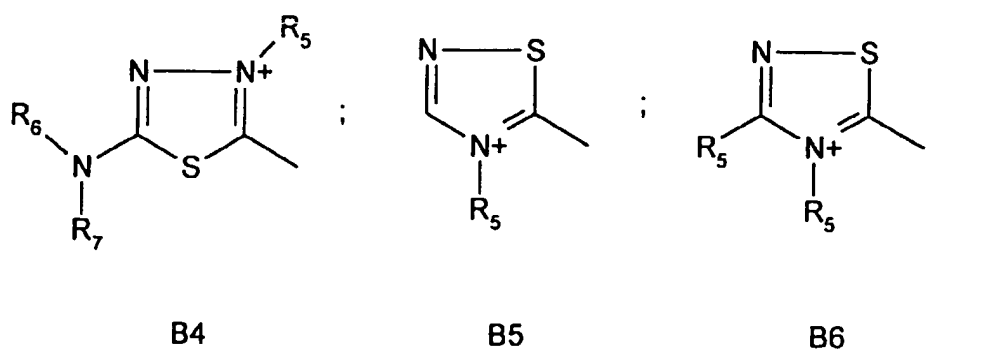
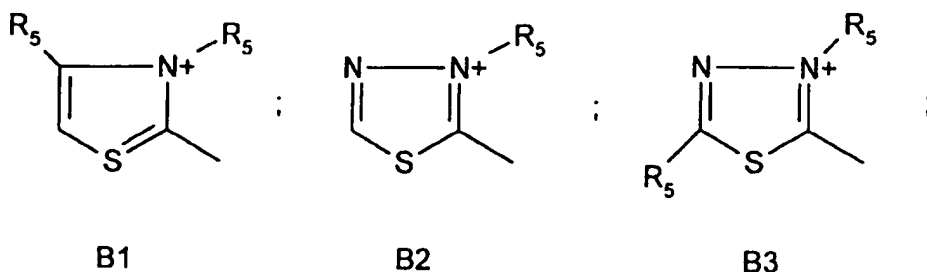
$R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme avec  $R_1$  un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

$R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou alcoxy en  $C_1-C_4$ , un radical -CN,

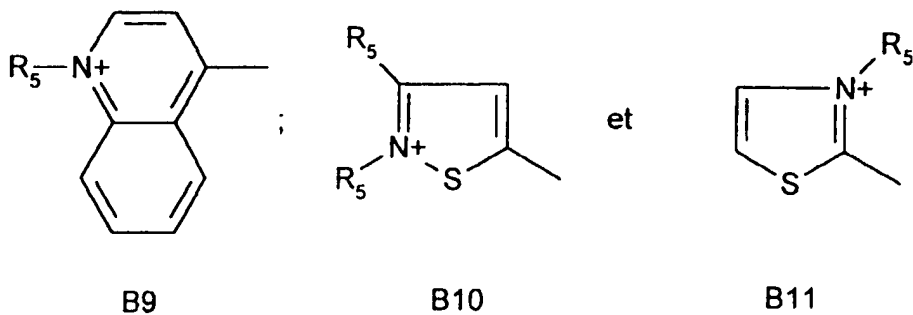
$X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

B représente un groupement choisi par les structures B1 à B11 suivantes :

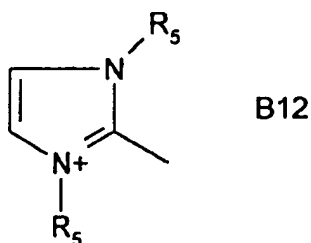
5



10



dans lesquelles  $R_5$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;  
lorsque  $R_1$  et  $R_2$  forment un hétérocycle azoté, ou lorsque  $R_3$  et  $R_4$  représentent simultanément un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , ou lorsque  $R_2$  représente un radical  
5 4'-aminophényle, alors B peut également représenter un groupement de structure B12 suivante :



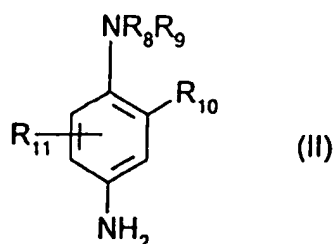
10 dans laquelle  $R_5$  a la même signification que celle indiquée ci-dessus pour les structures B1 à B11 ; et

- au moins un agent oxydant.

15 Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention permettent d'aboutir à des colorations dans des nuances naturelles ou cendrées présentant une bonne résistance aux différents traitements que peuvent subir les cheveux et en particulier vis-à-vis des shampooings.

20 L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques mettant en oeuvre cette composition tinctoriale prête à l'emploi.

Les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention sont de  
25 préférence choisies parmi les composés de formule (II) suivante, et leur sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

$R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle en  $C_1-C_4$ ,

$R_9$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ ,

$R_{10}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,

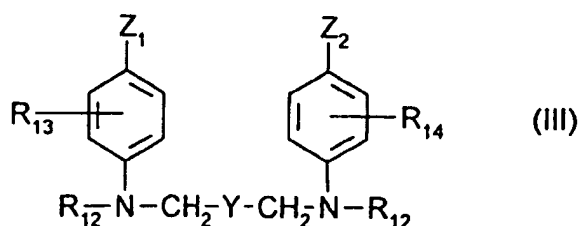
$R_{11}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine,

la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on préfère tout  
 5 particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl  
 paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la  
 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl  
 paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl  
 paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la  
 10 2-chloro paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les  
 compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention sont de  
 préférence choisies parmi les composés de formule (III) suivante, et leurs sels  
 15 d'addition avec un acide :



dans laquelle :

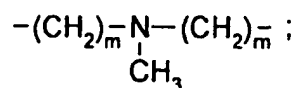
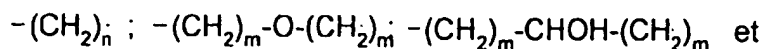
20 Z<sub>1</sub> et Z<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou NHR<sub>15</sub> dans lequel R<sub>15</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>12</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> ou aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> dont le reste amino peut être substitué,

25 R<sub>13</sub> et R<sub>14</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



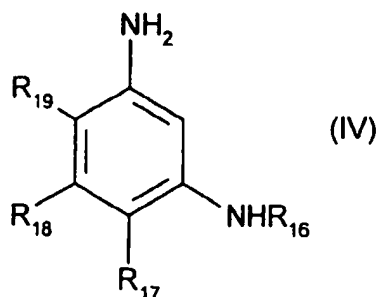


dans lesquels  $n$  est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et  $m$  est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

- 5 Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la
- 10 N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (III), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec
- 15 un acide sont particulièrement préférés.

- Les méta-phénylènediamines utilisables à titre de coupleur dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention sont de préférence choisies
- 20 parmi les composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- $R_{16}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ;
- $R_{17}$  et  $R_{18}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalcoxy en
- 5  $C_2-C_4$  ;
- $R_{19}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkoxy en  $C_1-C_4$ , aminoalkoxy en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkoxy en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkoxy en  $C_2-C_4$  ou un radical 2,4-diaminophénoxyalkoxy.

- 10 Parmi les méta-phénylènediamines de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la métaphénylènediamine, le 3,5-diamino 1-éthyl 2-méthoxybenzène, le 3,5-diamino 2-méthoxy 1-méthyl benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxybenzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le bis-(2,4-diaminophénoxy) méthane, le 1-( $\beta$ -aminoéthoxy) 2,4-diamino benzène,
- 15 le 2-amino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) 4-méthylamino benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxy 5-méthyl benzène, le 2,4-diamino 5-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) 1-méthylbenzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyloxy) benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl) amino 1-méthoxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

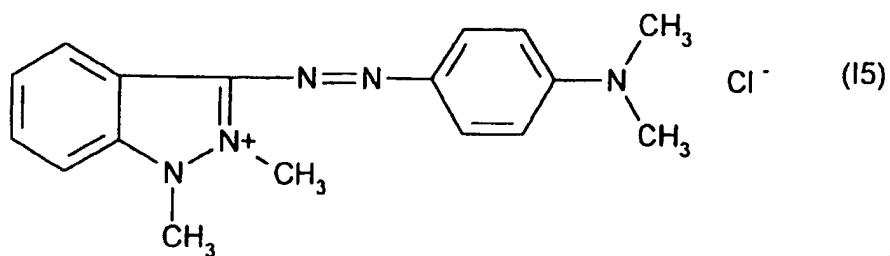
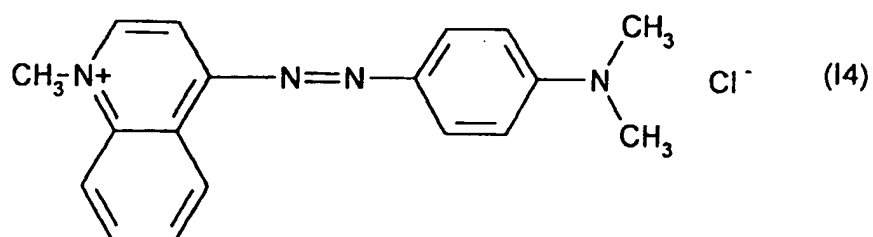
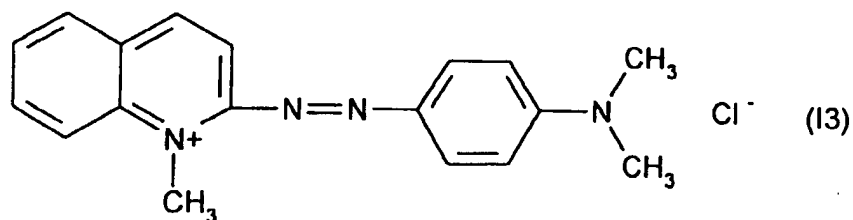
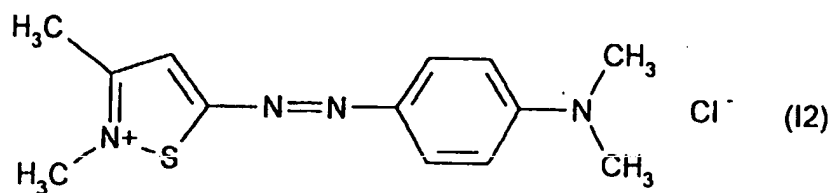
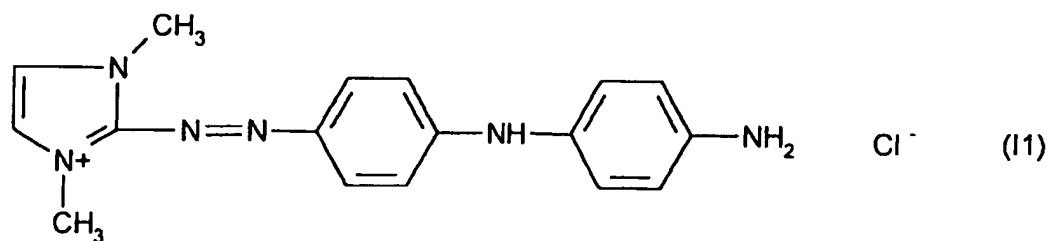
20

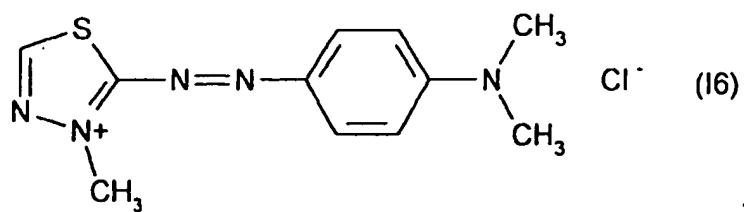
Les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.

- 25 Les colorants directs cationiques de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, sont des composés connus et sont décrits par exemple dans les demandes de brevets WO 95/01772, WO 95/15144 et EP-A-0 714 954.

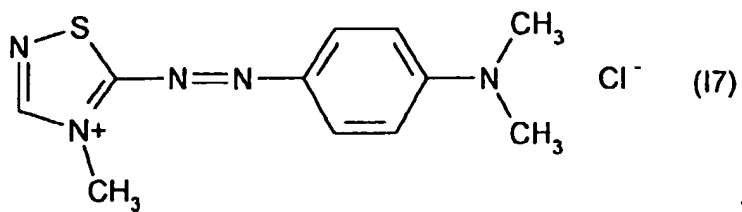
- 30 Parmi les colorants directs cationiques de formule (I) utilisables dans les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention, on peut plus

particulièrement citer les composés répondant aux structures (I1) à (I26) suivantes :

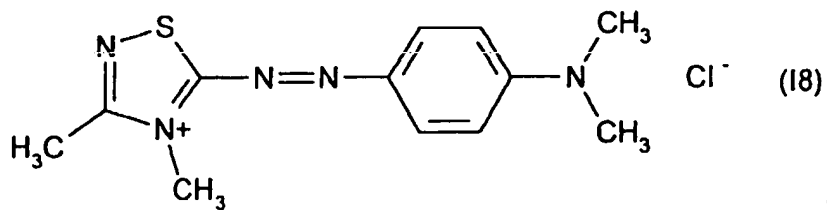




;

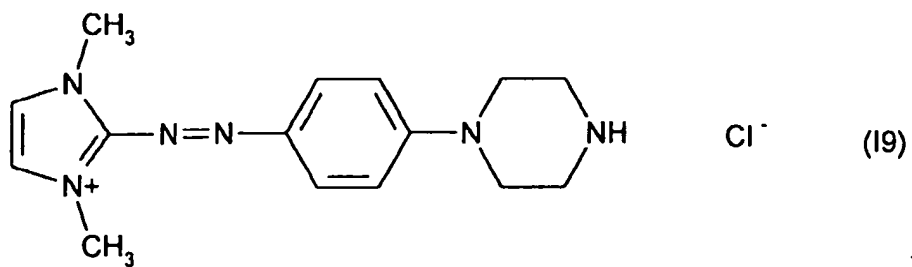


;

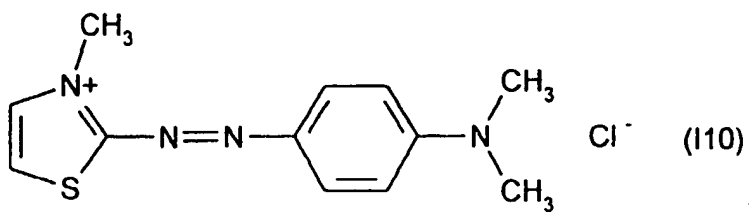


5

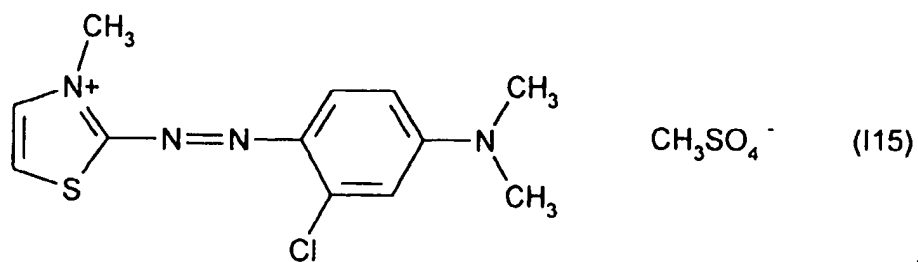
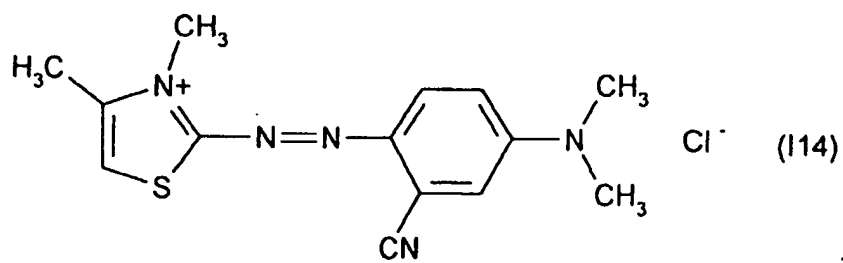
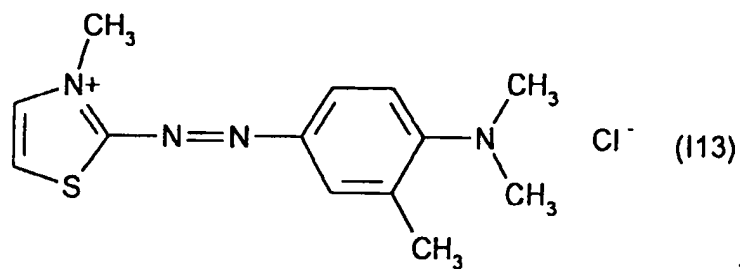
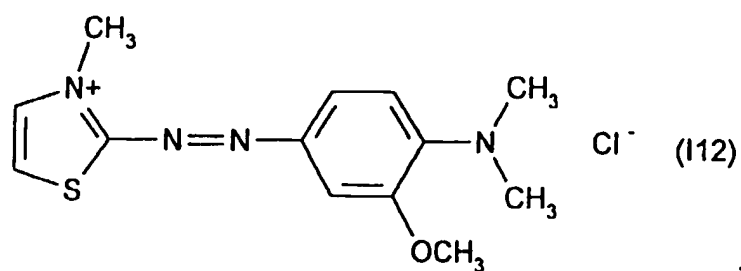
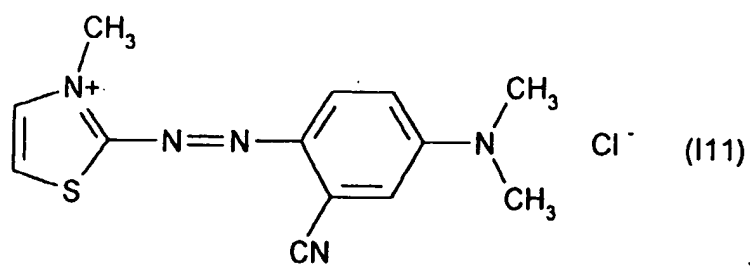
;

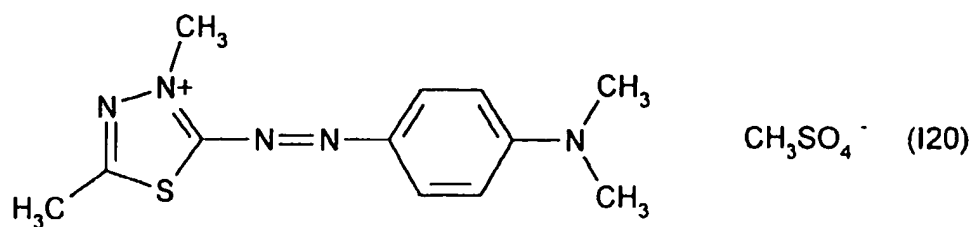
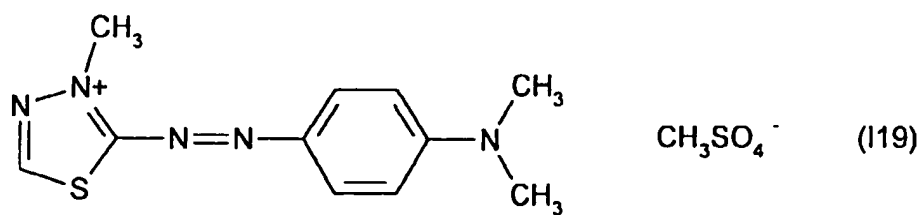
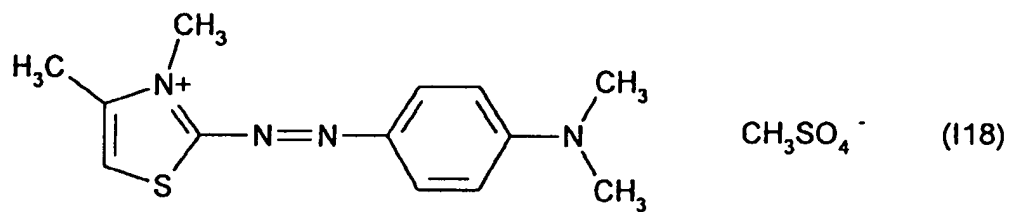
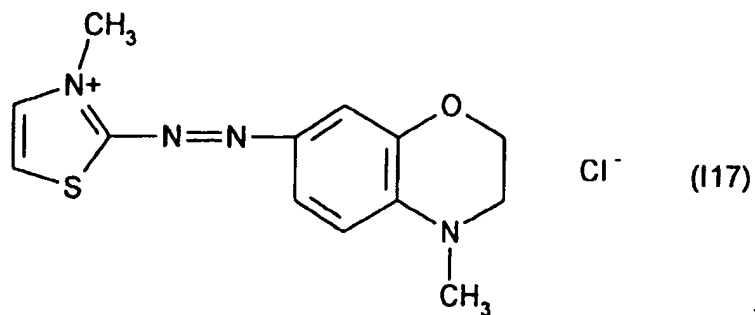
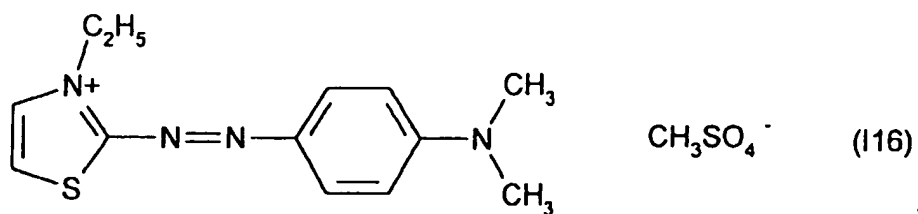


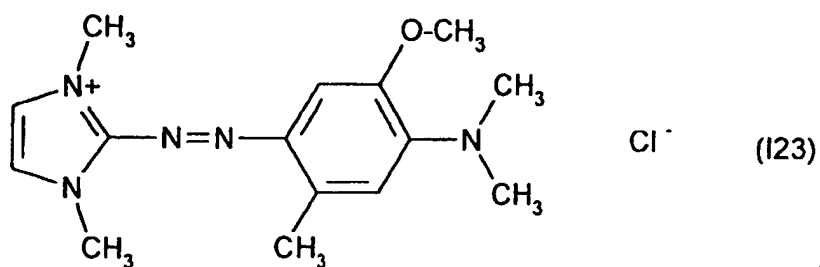
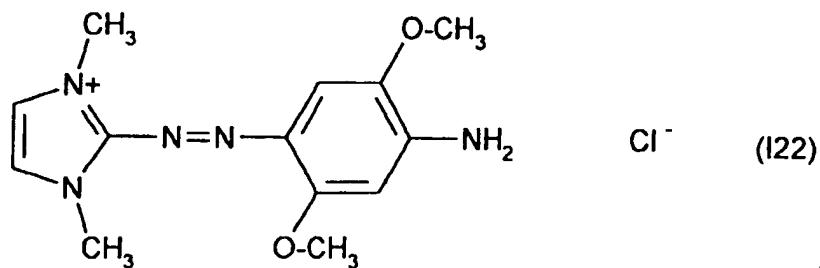
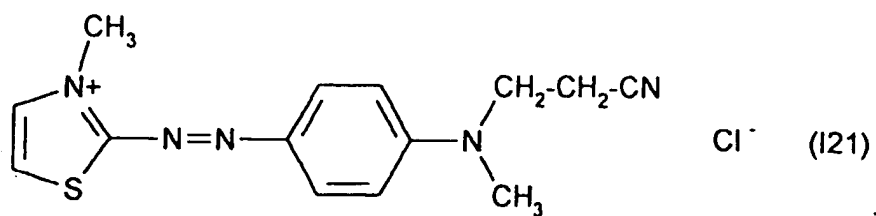
;



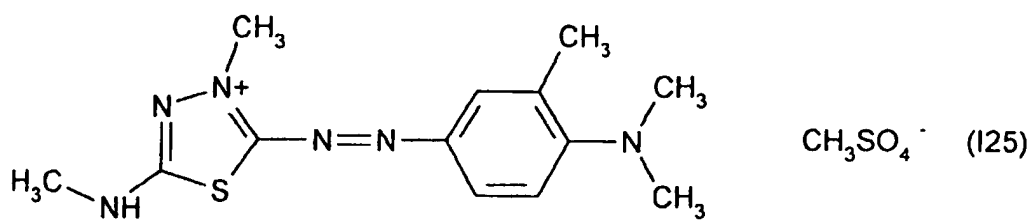
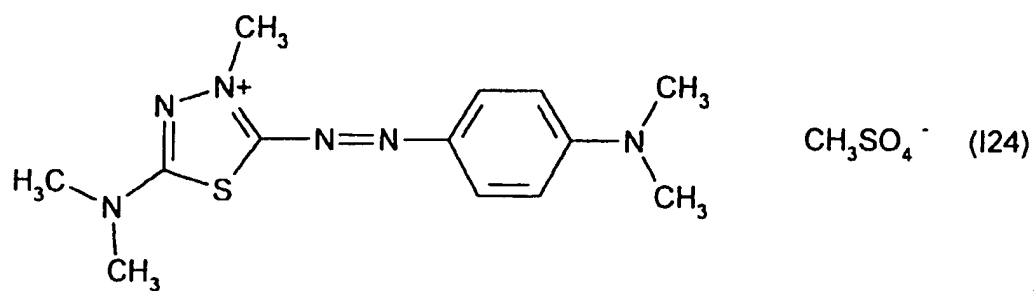
;



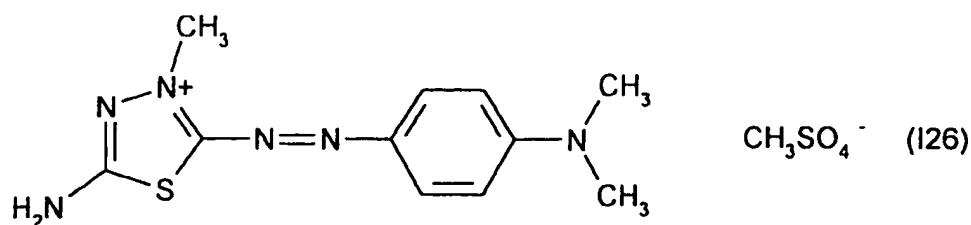




5



; et



Parmi les composés particuliers de structures (I1) à (I26) décrits ci-dessus, on préfère tout particulièrement le composé répondant à la structure (I1).

5

Les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.

- 10 L'agent oxydant présent dans la composition tinctoriale est choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés en coloration d'oxydation et de préférence parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

15

Le ou les colorants directs cationiques de formule (I) conformes à l'invention, représentent de préférence de 0,001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,05 à 2 % en poids environ de ce poids.

20

- La ou les bases d'oxydation conformes à l'invention, c'est à dire la ou les paraphénylènediamines de formule (II) et/ou la ou les bis-phénylalkylènediamines de formule (III) représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus  
25 préférentiellement de 0,001 à 5 % en poids environ de ce poids.

Le ou les méta-phénylènediamines de formule (IV) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0001 à 5 % en poids environ du poids total de la

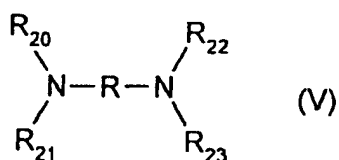


composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

Le pH de la composition tinctoriale telle que définie précédemment est  
 5 généralement compris entre 5 et 12 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemples, les acides minéraux  
 10 ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants, on peut citer, à titre d'exemples, l'ammoniaque, les  
 15 carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (VI) suivante :



20 dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub> et R<sub>23</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

25 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus des colorants définis ci-dessus, d'autres coupleurs et/ou des colorants directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) de la composition tinctoriale prête  
 30 à l'emploi conforme à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un

mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le  
5 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

- 10 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent  
15 également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des  
20 agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés  
25 complémentaires mentionnés ci-avant de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

- 30 Les compositions tinctoriales prêtes à l'emploi conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes,

de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques  
5 et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres la composition tinctoriale prête à  
10 l'emploi telle que définie précédemment, et on laisse poser pendant 3 à 40 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

Selon une première forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape  
15 préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, et leurs sels d'addition avec  
20 un acide et au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formule (I) telle que définie précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

25

Selon une deuxième forme de réalisation préférée, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, et leurs sels d'addition avec  
30 un acide ; d'autre part une composition (A') comprenant, dans un milieu approprié

pour la teinture, au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formule (I) telle que définie précédemment ; et enfin, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant tel que défini précédemment, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi  
5 avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

La composition (A') utilisée selon cette deuxième variante du procédé conforme à l'invention, peut éventuellement se présenter sous forme de poudre, le ou les colorants directs cationiques de formule (I) conformes à l'invention constituant  
10 alors à lui (eux) seul(s) la totalité de ladite composition (A') ou étant éventuellement dispersé(s) dans un excipient pulvérulent organique et/ou minéral.

Lorsqu'il est présent dans la composition A', l'excipient organique peut être d'origine synthétique ou végétale et est choisi notamment parmi les polymères  
15 synthétiques réticulés et non réticulés, les polysaccharides comme les celluloses et les amidons modifiés ou non ainsi que les produits naturels les renfermant tels que la sciure de bois et les gommages végétales (guar, caroube, xanthane, etc...).

Lorsqu'il est présent dans la composition (A'), l'excipient minéral peut être  
20 constitué par des oxydes métalliques tels que les oxydes de titane, les oxydes d'aluminium, le kaolin, le talc, les silicates, le mica et les silices.

Un excipient avantageusement préféré selon l'invention est la sciure de bois.

La composition (A') en poudre peut encore renfermer des liants ou des produits d'enrobage dans une quantité ne dépassant pas de préférence 3% en poids  
25 environ du poids total de ladite composition (A').

Ces liants sont de préférence choisis parmi les huiles et les corps gras liquides d'origine minérale, synthétique, animale ou végétale.

La composition (A') peut éventuellement encore contenir d'autres adjuvants, à l'état de poudre, en particulier des tensio-actifs de toute nature, des agents de conditionnement du cheveu comme par exemple des polymères cationiques, etc...

- 5 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus, un second compartiment éventuel renferme la composition (A') telle que définie ci-dessus lorsqu'elle est présente et un troisième compartiment renferme la
- 10 composition oxydante (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.
- 15 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

## EXEMPLES

**EXEMPLE 1**

- 5 On a préparé la composition 1 (A), conforme à l'invention, suivante (teneurs en grammes) :

	<b>COMPOSITION</b>	<b>1 (A)</b>
10	Paraphénylènediamine	0,7
	Dichlorhydrate de 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène	0,35
	Colorant cationique de structure (I1)	0,4
	Support de teinture commun (*)	(*)
	Eau q.s.p.	100 g

(\*) support de teinture commun :

- 15
- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4,0 g
  - Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol, à 78 % de  
matières actives (M.A.) 5,69 g M.A.
  - Acide oléique 3,0 g
  - 20 - Amine oléique à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendue sous la  
dénomination commerciale ETHOMEEN O12 par la société AKZO 7,0 g
  - Laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle, sel de sodium,  
à 55 % de M.A. 3,0 g M.A.
  - Alcool oléique 5,0 g
  - 25 - Diéthanolamide d'acide oléique 12,0 g
  - Propylèneglycol 3,5 g
  - Alcool éthylique 7,0 g

	- Dipropylèneglycol	0,5 g
	- Monométhyléther de propylèneglycol	9,0 g
	- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse, à 35 % de M.A.	0,455 g M.A.
	- Acétate d'ammonium	0,8 g
5	- Antioxydant, séquestrant	q.s.
	- Parfum, conservateur	q.s.
	- Ammoniaque à 20 % de NH <sub>3</sub>	10,0 g

10 Au moment de l'emploi, on a mélangé la composition 1 (A) avec une quantité égale d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids).

15 La composition résultante (composition prête à l'emploi conforme à l'invention) a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les mèches de cheveux ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard puis séchées.

20 Les cheveux ont été teints dans une nuance châtain cendré lumineuse résistant bien aux shampooings ultérieurs.

Selon une variante de l'invention, la colorant direct cationique de structure (I1) peut être incorporé dans la composition 1 (A) au moment de l'emploi.

## **EXEMPLE 2**

25

On a préparé la composition 2 (A) suivante :

	- Sulfate de paratoluylènediamine	1,25 g
	- Dichlorhydrate de 2-amino 4-N-(β-hydroxyéthyl)amino	
30	1-méthoxy benzène	0,35 g

- Support de teinture commun tel que décrit précédemment  
pour l'exemple 1 (\*)

- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

5 On a préparé la composition 2 (A') suivante :

- Colorant cationique de structure (I1) 4 g

- Polyammonium quaternaire vendu sous la dénomination  
commerciale CELQUAT SC-240 par la société National Starch 10 g

10 - Sciure de bois q.s.p. 100 g

Au moment de l'emploi, on a mélangé une partie en poids de la composition 2 (A)  
ci-dessus avec 0,1 partie en poids de la composition 2 (A') et avec une partie en  
poids d'une composition (B) constituée par une solution de peroxyde d'hydrogène  
15 à 20 volumes (6 % en poids).

La composition résultante a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de  
cheveux gris naturels à 90 % de blancs. Les cheveux ont ensuite été rincées,  
lavées avec un shampoing standard puis séchées.

20

Les cheveux ont été teints dans une nuance châtain cendré résistant bien aux  
shampooings ultérieurs.



## REVENDICATIONS

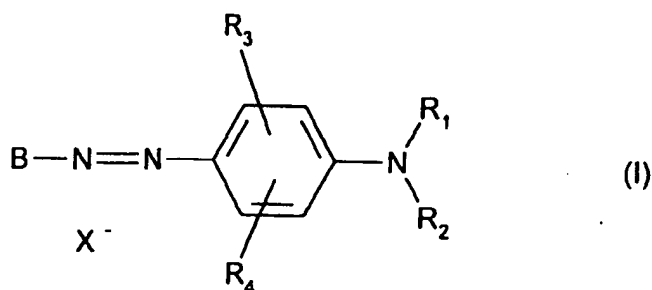
1. Composition prête à l'emploi pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux  
5 caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leur sels d'addition avec un acide,

10

- au moins un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide,

- au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de formule (I)  
15 suivante :



dans laquelle :

20

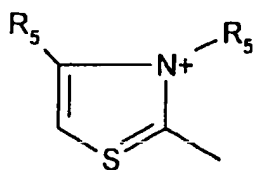
R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle pouvant être substitué par un radical -CN ou par un groupement amino, un radical 4'-aminophényle ou forme  
25 avec R<sub>1</sub> un hétérocycle éventuellement oxygéné et/ou azoté pouvant être substitué par un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,

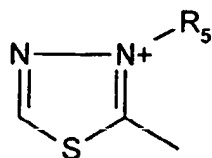
$R_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore, l'iode ou le fluor, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou alcoxy en  $C_1$ - $C_4$ , un radical -CN,

- 5  $X^-$  représente un anion de préférence choisi parmi le chlorure, le méthyl sulfate et l'acétate,

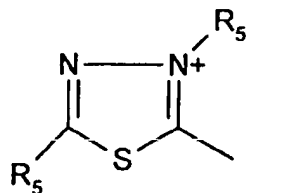
B représente un groupement choisi par les structures B1 à B11 suivantes :



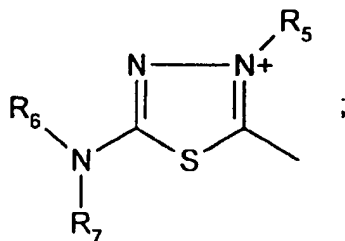
B1



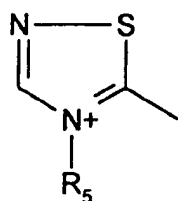
B2



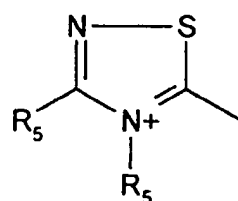
B3



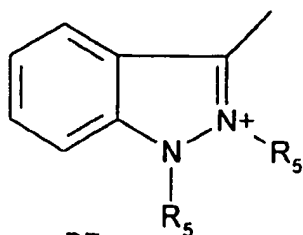
B4



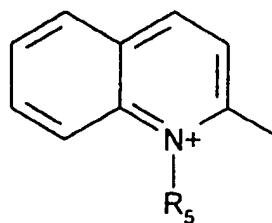
B5



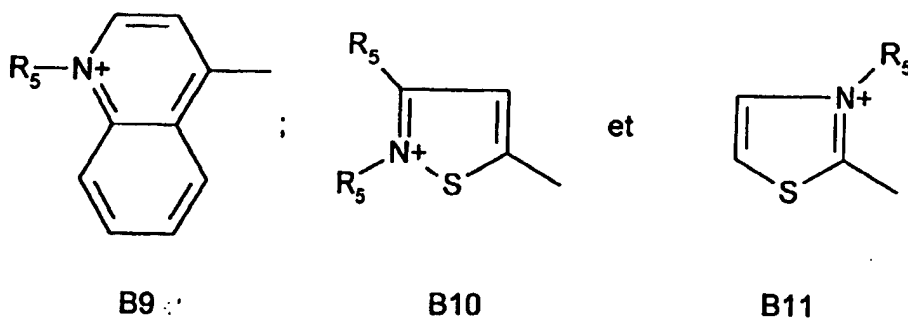
B6



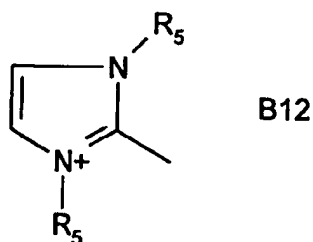
B7



B8

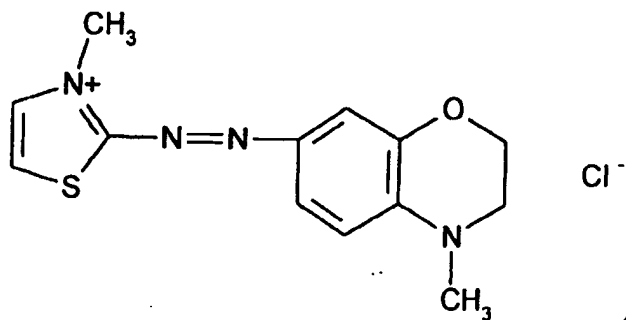


- dans lesquelles  $R_5$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  $R_6$  et  $R_7$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ;
- 5 lorsque  $R_1$  et  $R_2$  forment un hétérocycle azoté, ou lorsque  $R_3$  et  $R_4$  représentent simultanément un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , ou lorsque  $R_2$  représente un radical 4'-aminophényle, alors B peut également représenter un groupement de structure B12 suivante :

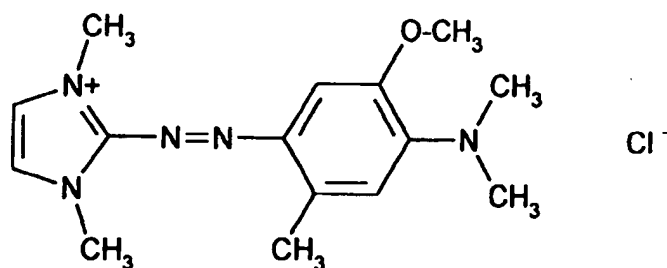


10

dans laquelle  $R_5$  a la même signification que celle indiquée ci-dessus pour les structures B1 à B11 ; et les composés de formules (I'1) et (I'2) suivantes :

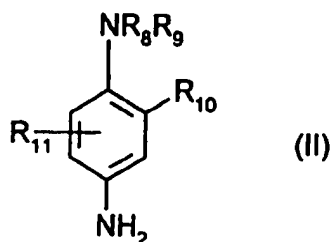


15



- au moins un agent oxydant.

- 5 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (II) suivante, et leur sels d'addition avec un acide :



- 10 dans laquelle :

$R_8$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , phényle, 4'-aminophényle ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle en  $C_1-C_4$ ,

- $R_9$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,  
15 monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ ,

$R_{10}$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ , mésylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ , carbamoylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$  ou acétylaminoalcoxy en  $C_1-C_4$ ,

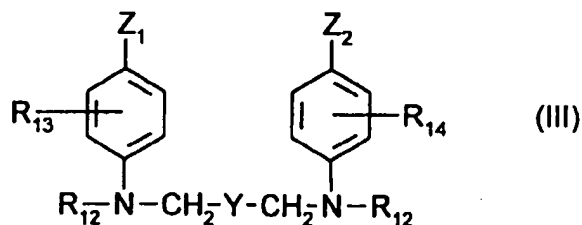
- 20  $R_{11}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les paraphénylènediamines de formule (II) sont choisies parmi la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro

paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl  
paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl  
paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl  
paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino  
5 N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la  
4-amino N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 3-méthyl aniline, la 4-amino 3-chloro  
N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) aniline, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la  
2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la  
N-( $\beta$ -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl  
10 paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la  
N,N-(éthyl,  $\beta$ -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl)  
paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la  
N-phényl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine,  
la 2- $\beta$ -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un  
15 acide.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les bis-  
phénylalkylènediamines sont choisies parmi les composés de formule (III)  
suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

20



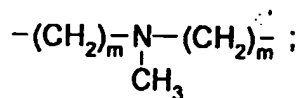
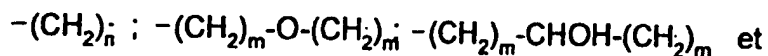
dans laquelle :

$Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $NHR_{15}$  dans lequel  $R_{15}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

25  $R_{12}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyl en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$  ou aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  dont le reste amino peut être substitué,

$R_{13}$  et  $R_{14}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

Y représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :

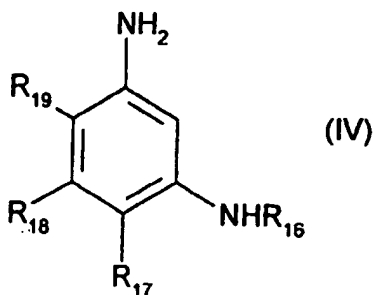


5

dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et m est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines de formule (III) sont choisies parmi le  
 10 N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la  
 15 N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

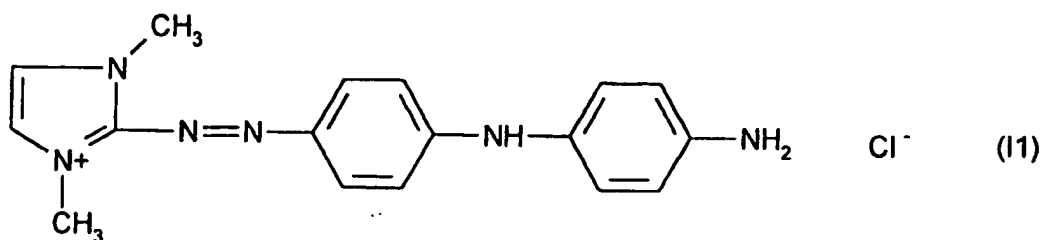
6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les méta-phénylènediamines sont choisies parmi les  
 20 composés de formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

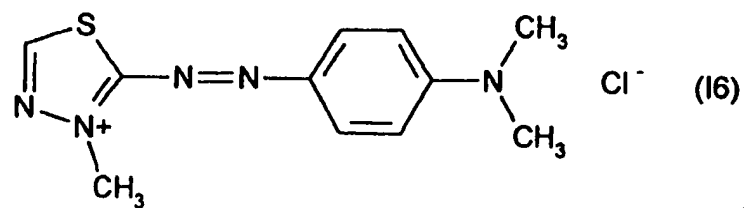
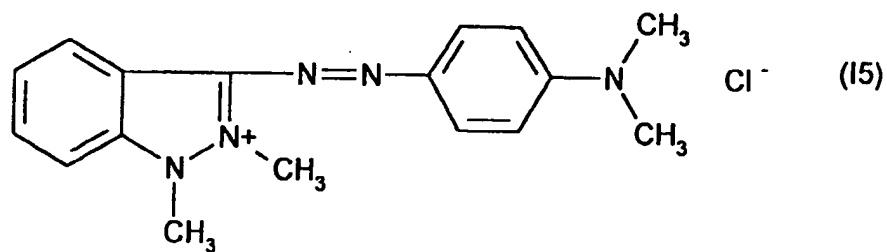
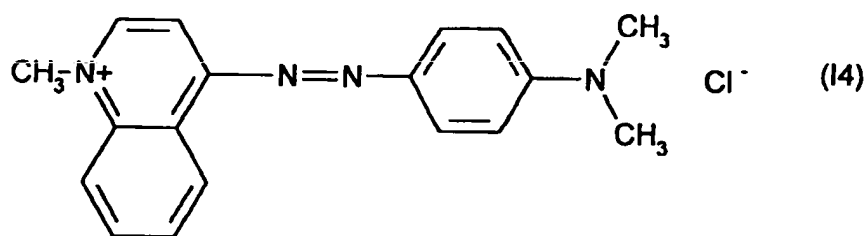
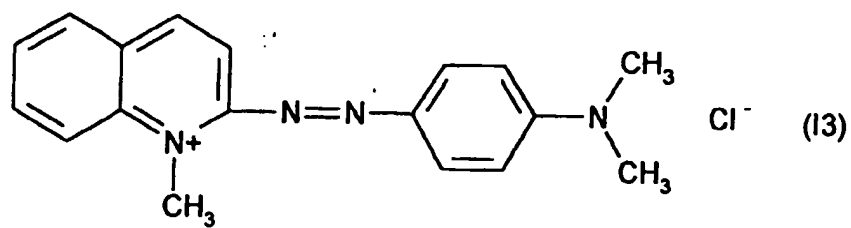
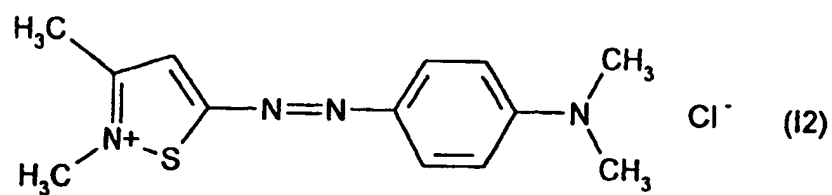


dans laquelle :

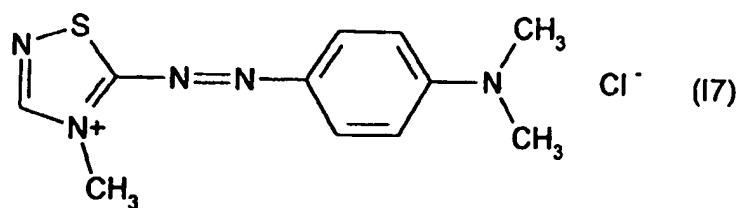
- $R_{16}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ;
  - $R_{17}$  et  $R_{18}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkoxy en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkoxy en  $C_2-C_4$  ;
  - $R_{19}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkoxy en  $C_1-C_4$ , aminoalkoxy en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkoxy en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkoxy en  $C_2-C_4$  ou un radical 2,4-diaminophénoxyalkoxy.
7. Composition selon la revendication 6, caractérisée par le fait que les métaphénylènediamines de formule (IV) sont choisies parmi la métaphénylènediamine, le 3,5-diamino 1-éthyl 2-méthoxybenzène, le 3,5-diamino 2-méthoxy 1-méthyl benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxybenzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le bis-(2,4-diaminophénoxy) méthane, le 1-( $\beta$ -aminoéthyl) 2,4-diamino benzène, le 2-amino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 4-méthylamino benzène, le 2,4-diamino 1-éthoxy 5-méthyl benzène, le 2,4-diamino 5-( $\beta$ -hydroxyéthyl) 1-méthylbenzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta,\gamma$ -dihydroxypropyl) benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthyl) benzène, le 2-amino 4-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl) amino 1-méthoxy benzène, et leurs sels d'addition avec un acide.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les colorants directs cationiques de formule (I) sont choisis parmi les composés répondant aux structures suivantes :

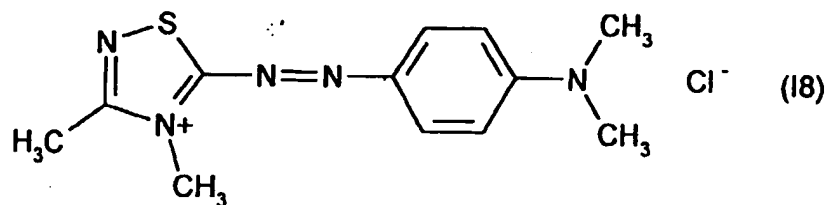




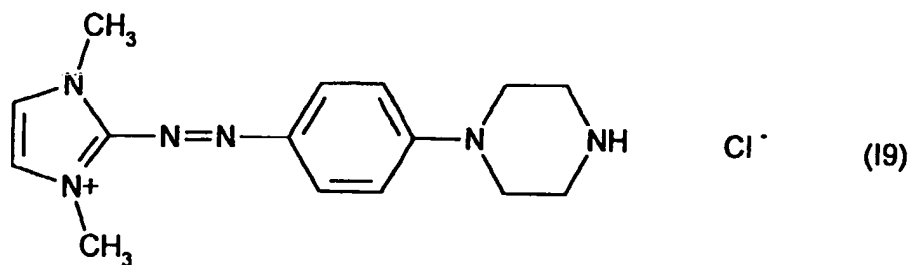




;

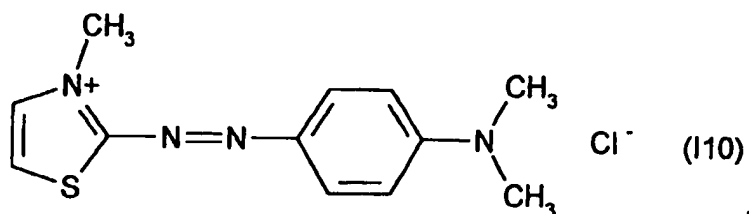


;

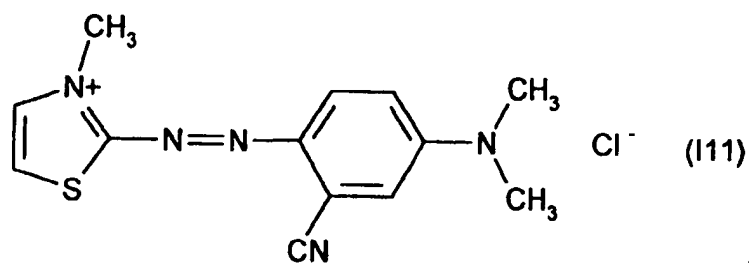


5

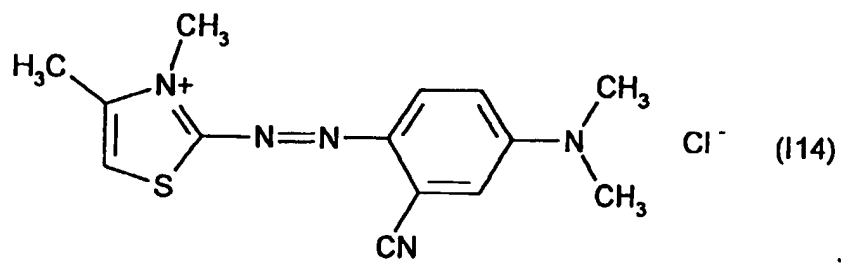
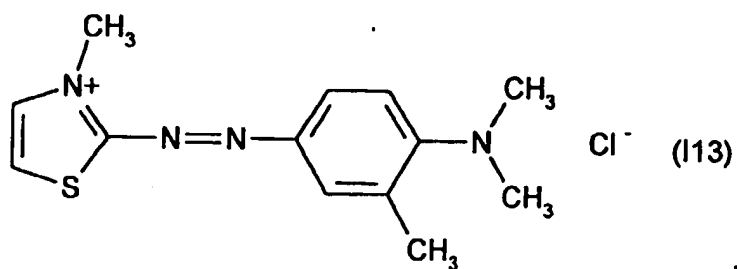
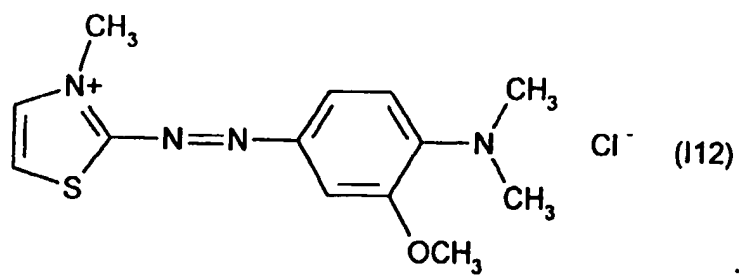
;



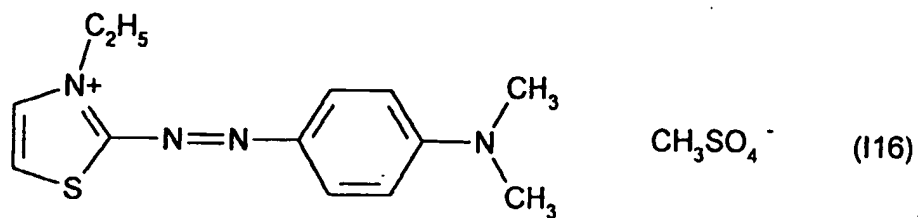
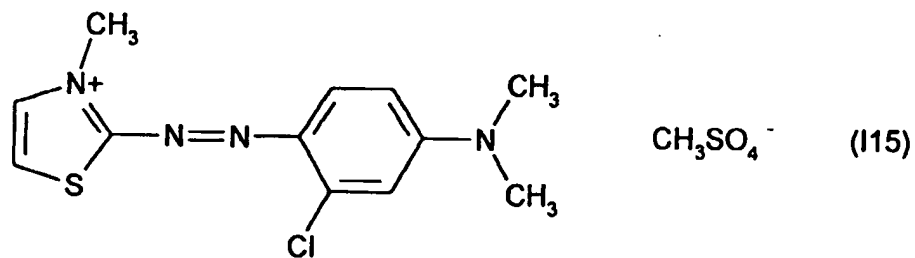
;



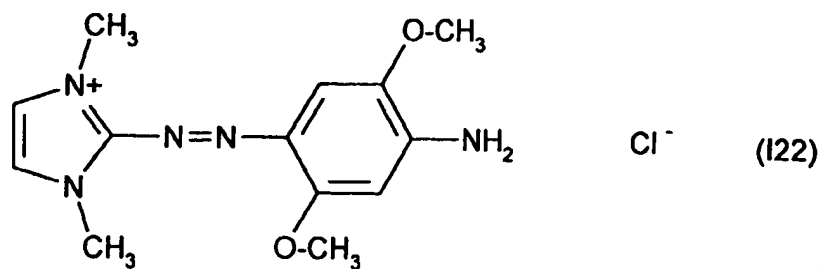
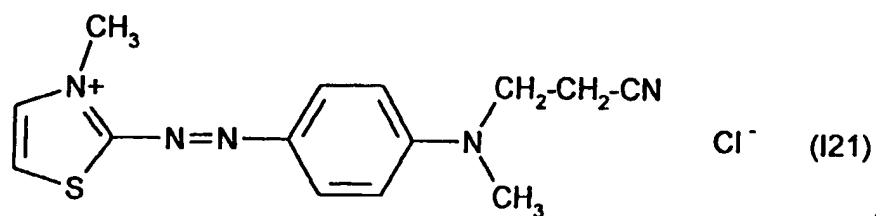
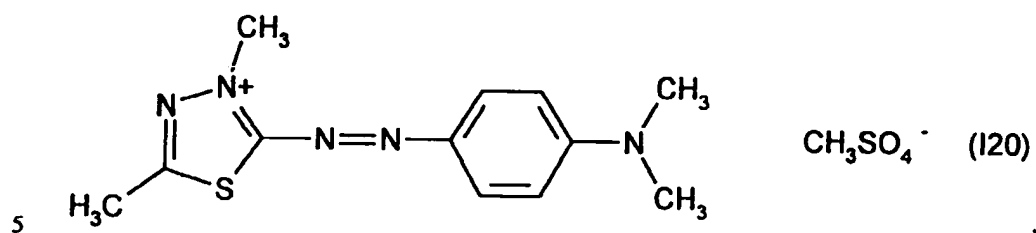
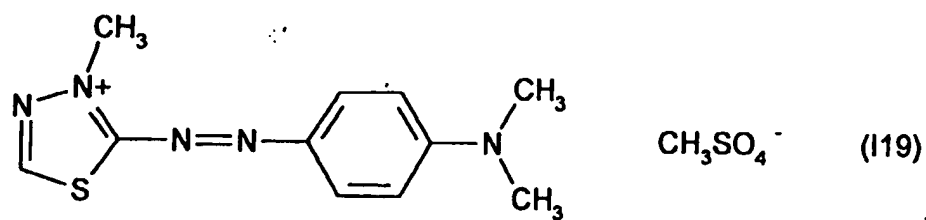
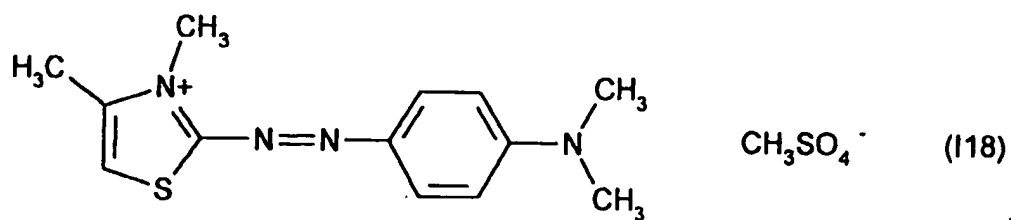
;

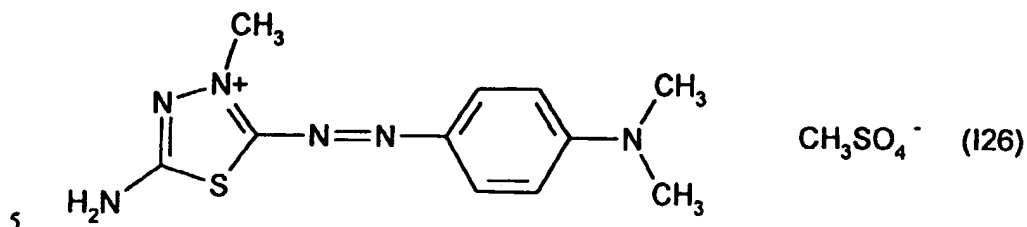
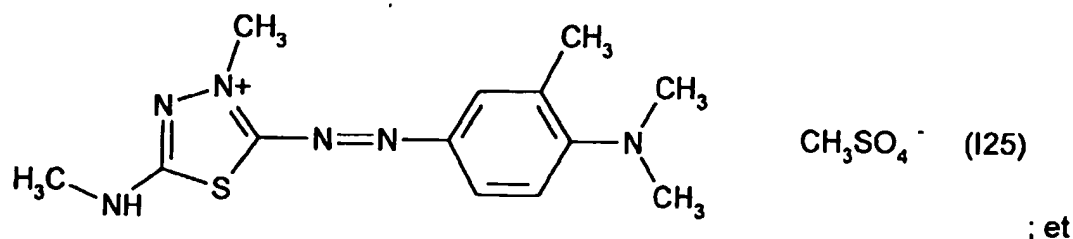
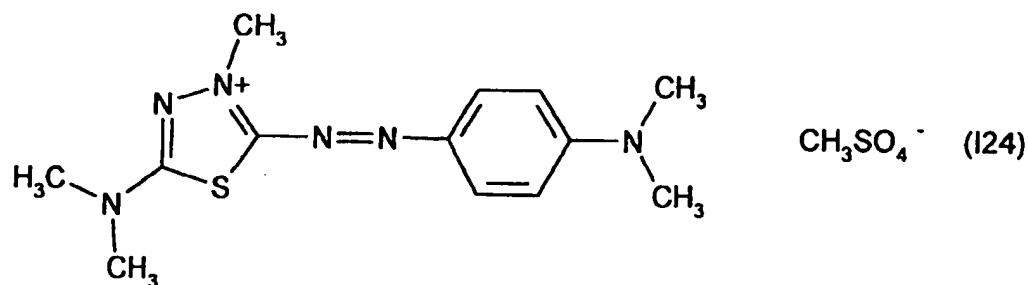


5



10





9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates.

10

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.

15

11. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'un ou les colorants directs cationiques de formule (I) représentent de 0,001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.

20

12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les paraphénylènediamines de formule (II) et/ou la ou les bis-phénylalkylènediamines de formule (III) représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 5
13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les méta-phénylènediamines de formule (IV) représentent de 0,0001 à 5 % en poids du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi.
- 10
14. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 5 et 12.
- 15
15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
- 20
16. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 15.
- 25
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, et au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés de
- 30
- formule (I) tels que définis dans la revendication 1 et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent

oxydant, et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

18. Procédé de teinture selon la revendication 16, caractérisé par le fait qu'il  
5 comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une  
part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture  
au moins une base d'oxydation choisie parmi les paraphénylènediamines, les bis-  
phénylalkylènediamines, et leurs sels d'addition avec un acide, au moins un  
coupleur choisi parmi les méta-phénylènediamines, et leurs sels d'addition avec  
10 un acide ; d'autre part une composition (A') comprenant, dans un milieu approprié  
pour la teinture, au moins un colorant direct cationique choisi parmi les composés  
de formule (I) tels que définis dans la revendication 1 ; et enfin, une composition  
(B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent  
oxydant et à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce  
15 mélange sur les fibres kératiniques.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que la composition  
(A') se présente sous forme de poudre.

- 20 20. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait  
qu'un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie à la  
revendication 17 et un second compartiment renferme une composition oxydante  
(B).

- 25 21. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait  
qu'un premier compartiment renferme une composition (A) telle que définie à la  
revendication 18, un second compartiment renferme une composition (A') telle que  
définie à la revendication 18 ou 19 et un troisième compartiment renferme une  
composition oxydante (B).

2757387

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 540377  
FR 9615894

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP 0 739 622 A (WELLA AG) 30 octobre 1996 * page 2, ligne 32 - page 3, ligne 34 *	1-3,6,7
D,A	WO 95 15144 A (CIBA GEIGY AG ; MOECKLI PETER (CH)) 8 juin 1995 * exemples *	1,8
A	GB 1 211 801 A (L'OREAL) 11 novembre 1970 * exemples 6,7 *	1
A	FR 2 615 732 A (L'OREAL) 2 décembre 1988 * revendications 1,4-6,12 *	1
A	GB 2 180 215 A (L'OREAL) 25 mars 1987 * document en entier *	20
D	& FR 2 586 913 A -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
14 octobre 1997		McConnell, C
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 (02.92) (P04C13)